

ルシアスレートを含むことを特徴とする樹脂体。



(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なっているよい。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、樹脂化複合材料に関し、より詳しくは、硬化性でかつ耐熱性のポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とからなる複合材料に関する。

さらに本発明は、樹脂化複合材料を硬化して得られる硬化樹脂化複合材料、並びに該硬化樹脂化複合材料と金属箔とから成る樹脂体に関する。

えない。即ち、ポリフェニレンエーテルは 200℃以上の高温に曝されると変形を起こし、機械的強度の著しい低下や、樹脂表面に回廊用として形成された回廊の形成を引き起こす。またポリフェニレンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては強い抵抗性を有するものの芳香族炭化水素化合物やハロゲン置換炭化水素化合物に対する抵抗性が極めて強く、これらの溶媒に溶解する。

ポリフェニレンエーテルの耐熱性と耐酸品性を改善する方法の一つとして、ポリフェニレンエーテルの側中に架橋性の官能基を導入しさらに硬化させて硬化ポリフェニレンエーテルとして利用する方法が提案されているが、今のところ満足すべき解決法は知られていない。

Kurilan は、硬化性のポリフェニレンエーテルとして、2-アリル-6-メチルフェニールまたは2,6-ジアリルフェニールの重合体を Journal of Polymer Science 誌、第49巻、267頁(1961)に開示している。しかしながら、これらの単独重合では低分子固体のみしか得られず、しかも得られた

(従来の技術)

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への要求は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性、耐燃性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来からフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を基材とした高強度樹脂板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持っている。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目をあび耐熱樹脂板への応用が試みられている。

ポリフェニレンエーテルは機械的特性と電気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックであり、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント基板材料として利用しようとした場合、極めて高いハンダ耐熱性が要求されるため、ポリフェニレンエーテル本来の耐熱性では決して十分とは言

ポリマーを空気中に設置すると、2、3週間で硬化して使用不能となる。

米国特許第3281393号および同3422082号には、2,6-ジメチルフェニールと2-アリル-6-メチルフェニールまたは2,6-ジアリルフェニールとの共重合体が開示されている。この共重合体は、分子量は高いものの耐熱温度が硬化温度よりも高いため成形を行うことは不可能である。かかる成形性の改良方法として米国特許第3422082号においては多量の可塑剤の併用が試みられているが、これはポリフェニレンエーテルの優れた耐熱特性(低誘電率、低熱膨張係数)を損うだけでなく、耐熱性、耐酸品性の低下にもつながる。またこの硬化体の引張り強度は、実施例7に示されるように28kg/cm²と極めて低い値であり、実用に耐えうるものとは言えない。

一方米国特許第4634742号には、ビニル樹脂硬化ポリフェニレンエーテルが開示されている。これは、2,6-ジメチルフェニールの重合体を用いて該重合体のメチル基をビニル基に変換するか、また

はフェニル基の3,5位にビニル基を導入する方法によって得られるものである。即ち、このようにして導入されたビニル基は屈曲性の炭素鎖やエーテル結合を介せず直接ポリフェニレンエーテルの芳香環に結合するため、硬化後は可塑性に不足し、極めて脆い材料となって実用に耐えない。又このポリマーは架橋反応性が低く、架橋に300℃以上の高温を必要とするという欠点を持っている。

以上のような問題を解決するため、本発明者は先にプロパルギル基あるいはアリル基で置換されたポリフェニレンエーテル、ならびに三置換あるいは二置換を含むポリフェニレンエーテルを発明し、これらが硬化可能であること、そして得られる硬化体は芳香族炭化水素溶媒やハロゲン置換炭化水素溶媒に不溶であり優れた誘電特性を持つことを見出した(特願第62-224146号、同62-224147号、同62-269459号、同62-269460号、同63-271983号を参照)。しかしながらこれらの硬化体は、(1)トリクロロエチレンで煮沸すると不溶ではあるものの膨れや反りが生じるため、

ポリフェニレンエーテル樹脂、

$$\text{平均置換率} = \frac{\text{アリル基およびノノ基}}{\text{プロパルギル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

フェニル基の全モル数

(b) トリアリルシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレート、(c) デカアプロモジフェニルエーテルおよび/または(4) アンチモン系耐熱剤を含有しており、(a) と (b) の和 100重量部を基準として (a) 成分が98~40重量部、(b) 成分が2~60重量部、(c) 成分が1~50重量部、(d) 成分が0.1~50重量部であることを特徴とする樹脂化複合材料を提供する。

$Q' = (f, J', -H)$ (I)

(式中、m は1または2の整数であり、J' は一

置換



(II)

プリント基板材料として使用するにはなお耐燃品性の改善が不十分である。(2) 耐燃性に劣るとい

う問題点があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は以上の事情に鑑みて、ポリフェニレンエーテルの優れた耐熱特性を生かしつつ、優れた耐燃品性と耐燃性の付与された新規な複合材料を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者は上述のような課題を解決し、樹脂材料として好適な材料を得べく緊急検討を重ねた結果、本発明に到った。本発明は次に述べる3つの発明より構成される。

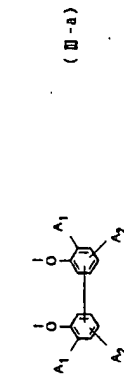
すなわち本発明の第1は、硬化性樹脂化樹脂組成物と基材とから成る樹脂化複合材料であって、該硬化性樹脂化樹脂組成物が、(a)下記一般式(I)から実質的に構成される硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性

(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なっているよい。)

で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル樹脂であり、m が1のとき Q' は水素原子を表わし、m が2のとき Q' は一分子中に2個のフェニル性水素基を持ち、フェニル性水素基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する2官能性フェニル化合物の残基 Q' および/または、アリル基および/またはプロパルギル基で置換された Q を表わし、 Q' と結合した2つのポリフェニレンエーテル単位は同じでも異なっているよい。)

本発明の第2は、樹脂化樹脂組成物硬化体と基材とから成る硬化樹脂化複合材料であって、該樹脂化樹脂組成物硬化体が (1) クロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成

る化合物群が挙げられる。



(式中、A₁、A₂は同一または異なる炭素数1~4の直鎖状アルキル基を表わし、Xは脂肪族炭化水素基若しくはそれらの置換基、芳香族炭化水素基若しくはそれらの置換基、アラルキル基およびそれらの置換基、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表わしA₂と直鎖結合した2つのフェニル基、A₂とXの結合位置はすべてフェニル基の水素置換のオルト位およびパラ位を示す。)

具体例として、

またはプロパルギル基で置換反応して得られる例、あるいは上記の2官能性フェニル化合物Q (H)₂の共存下に2,6-ジメチルフェニルを組合せて得られた2官能性ポリフェニレンエーテルをさらにアリル基および/またはプロパルギル基で置換反応して得られる例を挙げる事ができる。

一般式(I)の炭化性ポリフェニレンエーテル樹脂を製造する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば特開昭62-224146号、同62-224147号に開示された方法を挙げる事ができる。すなわち、第1の方法として、一般式



(式中、mは1または2の整数であり、Jは次の一般式で表わされる単位から成るポリフェニレンエーテル単位であり、



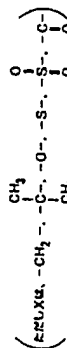
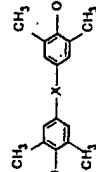
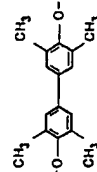
等が挙げられる。
一般式(I)の炭化性ポリフェニレンエーテル樹脂の具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)をアリル基および/

(II)



で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル樹脂を示し、ここでR₁~R₄は各々独立に水素原子、アリル基、またはプロパルギル基であり、R₁~R₄の少なくとも一つは水素以外であり、かつR₁~R₄は同一であっても異なってもよい。Q'は、mが1のとき水素原子を表わし、mが2のときは分子中に2個のフェニル基の水素置換をもち、フェニル基の水素置換のオルト位およびパラ位に組合不適性な置換基を有する2官能性フェニル化合物の残基Qおよび/または、アリル基および/またはプロパルギル基で置換されたQを表わす。またmが2のとき、Q'と結合した2つのポリフェニレンエーテル単位は同じでも異なってもよい。

Qで表わされる2官能性フェニル化合物の代表例としては、次の2図の一般式で表わされ



特開平2-233758 (5)

組成物の量が炭化性樹脂組成物炭化体を基準として0.01重量%以上10重量%以下であり、かつ(v)該クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が前記一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルシロキサンエーテルおよび/またはトリアリルシロキサンを含むことを特徴とする炭化性樹脂組成物を提供する。

最後に本発明の第3は、炭化性樹脂組成物炭化体と原料とが組合せられた炭化性樹脂組成物炭化体とが、(i)クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成り、かつ(11)デカプロモジフェニルエーテルおよび/またはトリアリルシロキサンを含有しており、かつ(111)熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で②-メチルフェニル、②,6-ジメチルフェニル、②,4-ジメチルフェニル、②,4,6-トリメチルフェニル、および⑤トリアリルシロキサンおよび/またはトリアリルシロキサンが熱分解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40$$

(ここで(1)、(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ(v)炭化性樹脂組成物をクロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が炭化性樹脂組成物炭化体を基準として0.01重量%以上10重量%以下であり、かつ(v)該クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が前記一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルシロキサンエーテルおよび/またはトリアリルシロキサンを含むことを特徴とする炭化性樹脂組成物を提供する。

解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40$$

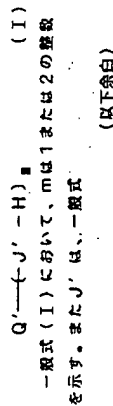
(ここで(1)、(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ(v)炭化性樹脂組成物をクロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が炭化性樹脂組成物炭化体を基準として0.01重量%以上10重量%以下であり、かつ(v)該クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が前記一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルシロキサンエーテルおよび/またはトリアリルシロキサンを含むことを特徴とする炭化性樹脂組成物を提供する。

以上の3つの発明について以下に詳しく説明する。

本発明の第1である炭化性樹脂組成物の(a)成分として用いられる炭化性ポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記一般式(I)から実質的に構成されるアリル基および/またはプロパルギル基で置換されたポリフェニレンエーテルであり、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下のものを指す。

平均置換率 = $\frac{\text{アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$



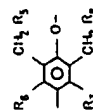
鎖であり、mが1のときQは水素原子を被わし、mが2のときQは前記一般式(III-a)。(III-b)の2官能性フェニル化合物の環を被り、または、アリル基で置換されたQを被る。)。

なら実質的に構成されるアリル基置換ポリフェニレンエーテルのアリル基の二重結合にハロゲン化付加させる工程および金属アミドで環ハロゲン化水素させる工程より成る方法を取ることができ、

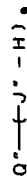
る。

一般式(I)の硬化性ポリフェニレンエーテル鎖の分子鎖については特に制限されず、低分子固体から高分子固体まで使用できるが、特に30℃、0.5 g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度係数 η_{sp}/C が0.2~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。

本発明の樹脂組成物を造るにあたっては、一般式(I)の硬化性ポリフェニレンエーテル鎖のアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率は0.1モル%以上100モル%以下の範囲にあることが好ましく、より好適には0.5モル%以上50モル%以下の範囲である。ここで、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 は各々独立に水素原子またはアリル基であり、 $R_5 \sim R_8$ の少なくとも1つはアリル基であり、かつ $R_5 \sim R_8$ は同一でも異なっていてもよい。)。

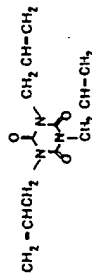


(式中、mは1または2の整数であり、J'は一般式

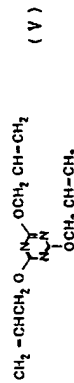


mが1のときQは水素原子を被わし、mが2のときQは前記一般式(III-a)。(III-b)の2官能性フェニル化合物の環を被る。)

で置換されるポリフェニレンエーテルを有機金属でメタル化する工程および、アリルハライドおよび/またはプロパルギルハライドで置換反応する工程より成る方法を取ることができ、また、第2の製造方法として、一般式



本発明の第1である硬化性樹脂組成物の(b)成分として用いられるトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシリルイソシアヌレートとは、次の構造式で表される3官能性モノマーである。



本発明を製造する上においては、トリアリルイソシアヌレート(IV)およびトリアリルシリルイソシアヌレート(V)はそれぞれ単独で用いられるだけでなく、両者を任意の割合で混合して使用することも可能である。

本発明の硬化性樹脂組成物の(c)成分として用いられるデカプロモジフェニレンエーテルとは、次の構造式で表される化合物である。

(以下余白)

の天然セルロース系布などが、それぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

上記の(a)~(b)の4つの成分のうち(a)成分と(b)成分の配合割合は、両者の和を基準として

(a)成分が98~40重量%、より好ましくは95~60重量%の範囲であり、(b)成分が2~60重量%、より好ましくは5~40重量%の範囲である。

(b)成分が2重量%未満では耐薬品性の改善が十分であり好ましくない。逆に60重量%を超える

と耐電特性や耐熱性が低下し、また硬化後において非常に脆い材料となるので好ましくない。さらには後述するように基材と複合化したりすると、表面のべたついた材料となるので好ましくない。

樹脂組成物である(c)成分の配合割合は、(a)成分と(b)成分の配合割合や、基材の量に応じて選ばれるが、(a)成分と(b)成分の和100重量%に対して1~50重量%、より好ましくは5~30重量%の範囲で用いられる。(c)成分が1重量%未満では耐電特性が与わず好ましくない。逆に50重量%を超えると耐電特性、耐薬品性、機械特性が低下

するので好ましくない。

樹脂組成物である(d)成分の配合割合は、(c)成分と(b)成分の配合割合や、基材の量に応じて選ばれるが、(a)成分と(b)成分の和100重量%に対して0.1~50重量%、より好ましくは1~30重量%の範囲で用いられる。(d)成分が0.1重量%未満では耐電特性が与わず好ましくない。逆に50重量%を超えると耐電特性、耐薬品性、機械特性が低下するので好ましくない。

以上の各成分を配合し、基材と複合する方法としては、特に限定するものではないが、好ましくは(a)~(b)成分を溶液の中に均一に溶解又は分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方法がとられる。含浸は通常浸漬(ディッピング)または塗布によって行なわれる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの樹脂組成物や樹脂の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返す、最終的に希望とする樹脂組成物および樹脂組成物を含有する樹脂組成物である。

好ましい樹脂としては、シクロロメタン、クロ

ロホルム、トリクロロエチレン等のハロゲン置換炭化水素やベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等のうちから選んだ単独又は混合溶媒があげられる。

本発明の硬化性樹脂組成物における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5~90重量%、より好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%に対し、樹脂成分を95~10重量%、より好ましくは90~20重量%、さらに好ましくは80~30重量%とするのがよい。基材が5重量%より少なくなると樹脂成分の硬化の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると樹脂成分の耐電特性や耐熱性が劣り好ましくない。

本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させる方法は任意であり、熱、光、電子等による方法を採用することができる。またその際の温度を低くしたり架橋反応を促進する目的で触媒としてラジカル開始剤を含有させて使用してもよい。開始剤の好ましい量は、(a)成分と(b)成分の和100重量%に対

して0.1~10重量部の範囲であり、より好ましくは0.1~5重量部の範囲である。開始剤が0.1重量%未満では酸化が十分行なわれず、耐薬品性が不十分となるので好ましくない。逆に10重量%を超え、開始剤が残存して耐熱特性を低下せたり脆い材料となるため好ましくない。ラジカル開始剤の代表的な例を挙げると、ベンゾイルパーオキシライド、クメンハイドロパーオキシライド、2,5-ジメチルヘキシン-2,5-ジハイドロパーオキシライド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジ-1-ブチルパーオキシライド、1-ブチルグミルパーオキシライド、 α 、 α -ビス(1-ブチルパーオキシ)-m-インプロピルペンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキシライド、ジ-1-ブチルパーオキシインプロタレート、1-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-ビス(1-ブチルパーオキシ)アタン、2,2-ビス(1-ブチルパーオキシ)オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ

(トリメチルシリル)パーオキシライド、トリメチルシリルトリフエニルシリルパーオキシライド等の過酸化物質があるがこれらに限定されない。また過酸化物質ではないが、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンもラジカル開始剤として利用できる。

加熱により硬化を行う際その温度は、開始剤の有無やその種類によっても異なるが、温度は100~350℃で、より好ましくは150~300℃の範囲で選ばれる。また時間は1分~5時間程度、好ましくは1分~3時間である。この硬化反応の程度は示差走査熱量計や赤外線吸収(以下IRと略称する)スペクトル法により追跡することが可能である。

本発明の熱硬化性重合材料は、その用途に応じて所望の性能を付与する目的で本来の性質を異なる樹脂の組成の充填材や添加剤を配合して用いることができる。充填材は繊維状であっても粉末状であってもよく、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維、ポロン繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、

の方法により硬化することによって得られるものであり、(a)硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂、(b)トリアリルインシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)デカプロモジフェニルエーテル、および/またはアブアンチモン系熱安定剤を含む硬化性熱硬化性樹脂組成物の硬化体と基材とから構成されたものである。

熱硬化性重合材料の樹脂成分がポリフエニレンエーテルおよびトリアリルインシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートから成る組成物を硬化させたものであるという点については、例えばIRスペクトル法、固体の高分能熱線共鳴(以下NMRと略称する)スペクトル法(いわゆるCP-MAS)、熱分解ガスクロマトグラフィー等の分析手法により変更することができる。特に熱分解ガスクロマトグラフィーは非常に有効な解析手段であり、ポリフエニレンエーテルを用いた類似の硬化体との区別も容易に行える。

すなわち、本発明の硬化性重合材料を不活

性ガス雰囲気下、590℃で4秒間熱分解すると、①2-メチルフェノール、②2,6-ジメチルフェノール、③2,4-ジメチルフェノール、④2,4,6-トリメチルフェノール、および⑤トリアリルインシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとの5種類の異なる熱分解生成物が生成し、これらの生成物の間には

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{100} \leq 40 \quad (5)$$

という関係が常に成立する。ここで(1)~(5)はそれぞれ熱分解成分①~⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。上記の熱分解生成物のうち①~④はポリフエニレンエーテルに起因する生成物であり、その生成量に就いては例えば、Journal of Applied Polymer Science 誌、第22巻、2891頁(1978)に詳細に報告

熱分解条件は、特に限定するものではないが、例えば不活性ガス雰囲気下、590℃で4秒間加熱すれば本分析を行うにあたっては十分である。不活性ガスとしてはヘリウムまたは窒素がガスクロマトグラフのキャリアーガスと共通で利用できる。熱分解させる際の試料の形状としては、均質性を良くする目的で微粉未化することが好ましい。

ガスクロマトグラフの分離カラムとしては、上記の5つないし6つの熱分解生成物が完全に分解できればよく、特に限定されるものではないが、メタルリコーン系の非極性カラムないしはこれと同程度の非極性を有するカラムが最も良好に使用できる。カラムの形状としては充填カラムであってもキャピラリーカラムであっても良く、特に後者は分離能力が優れており良好に使用できる。またカラム温度についても特に限定する趣旨はないが、室温付近から毎分10℃ないし20℃ずつ昇温するものが分析時間が短縮できて有効である。

本分析でガスクロマトグラフの検出器として利用

されている。

本発明の第1として説明した熱硬化性重合材料中のトリアリルインシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートの占める割合が大きくなる、と、それに対応して①~④の生成量に対する⑤の生成量が増大する。先の不等式で計算される組成が不足し、耐薬品性の改善が不十分となっており、逆に不等式の値が40を超えると、耐熱特性や耐燃性が低下したり脆い材料となるので好ましくない。

この熱分解ガスクロマトグラフ法に用いられる熱分解の方法は、本発明の発明の上で特に限定されるものではなく、加熱フィメント法、加熱炉法、高周波誘導加熱法、レーザー加熱法等あらゆる方法が利用できる。特に高周波誘導加熱法(キューバーポイントパイロライザー)は非常に迅速な加熱が可能であり、かつ得られる温度が正確で再現性があるため本分析に最適である。

素イオン化型検出器(FID)であり、熱分解装置(MS)と接続して熱分解GCMSとして利用することも可能である。また定性を目的としてフーリエ変換型IR(FT-IR)を検出器代りに用いることもできる。

本発明の熱硬化性重合材料の樹脂成分の熱分解を解析する手法として熱分解ガスクロマトグラフと並んで有効な方法は、クロロホルム抽出法の解析である。本発明の熱硬化性重合材料における樹脂成分は、クロロホルム非抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、このうちクロロホルム抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物の量をクロロホルム抽出率より決定できる。ここで言うクロロホルム抽出率とは、硬化性熱硬化性重合材料をクロロホルム中に23℃で12時間浸漬して得られる量であり、クロロホルム抽出率から樹脂成分の量を算出して次式に従って計算される。

い。すなわち、あらかじめ樹脂成形として得た未硬化あるいは半硬化の樹脂体を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度 100～350℃、圧力 0.1～1000kg/cm²、時間 1分～5時間の範囲、より好ましくは、温度 150～300℃、圧力 1～500 kg/cm²、時間 1分～3時間の範囲で行えばよい。

本発明の樹脂体における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材 5～90重量％、より好ましくは 10～80重量％、さらに好ましくは 20～70重量％に対し、樹脂成分を 95～10重量％、より好ましくは 90～20重量％、さらに好ましくは 80～30重量％とするのがよい。

基材が 5%より少なくすると樹脂体の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が 90重量％より多くなると樹脂体の導電特性や耐熱性が劣り好ましくない。

本発明の樹脂体は、本発明の第 2 として述べた硬化樹脂複合材料と金属箔とから成る樹脂体で

あるので、その特徴および分析方法は本発明の第 2 の項で述べた通りである。

以上述べてきた本発明の第 3 である樹脂体の特徴としては、本発明の第 2 で述べた硬化樹脂複合材料の特性がそのままではある。

すなわち、その特徴の第 1 は優れた耐熱性と耐薬品性であり、第 2 は優れた導電特性であり、第 3 は均一でポイドのない成形品が得られるという点であり、第 4 にハンダ耐熱性、機械強度、寸法安定性が挙げられる。

これらに加えて、本発明の樹脂体は金属箔との接着性にも優れている。

以上の特徴はいずれも、この樹脂体がプリント基板材料、特に多層板の材料として有利に使用できることを示している。

(実施例)

以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

実施例 1～5

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

30℃、0.5g/dl のクロロホルム溶液で測定した粘度が 0.56 であるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) (以下 PPE-1 と略称する。) 350g をテトラヒドロフラン (以下 THF と略称する。) 7.0l に溶解させ、n-ブチルリチウム(1.5mol/l、ヘキサン溶液) 390 ml を加えて室温で 40℃で 1 時間反応させた。続いてアリルプロパイド 30ml を加え、40℃のままさらに 30 時間反応させた。最後に水 2.8l とメタノール 2.8l の混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。樹脂とメタノール沈降を 5 回繰り返した後、80℃で 16 時間真空乾燥させ、白色粉末状のアリル樹脂 PPE-1 を得た。

1H-NMR により求めたアリル基の平均置換率は 13% であった。また 30℃、0.5g/dl のクロロホルム溶液で測定した粘度が 0.59 であった。

(以下 TAC と略称する) を用いた。また実施例 5 では目付 105g/㎡ のガラスクロスを用いて基材の重量分率が 50% の硬化樹脂複合材料を得た。いずれも成膜性と貯蔵安定性に優れたものであった。

硬化樹脂複合材料および樹脂体

上記の方法で得た硬化樹脂複合材料を所定数値を含む、その両面に 35μm の銅箔を覆いてプレス成形し、その後 200℃で 30 分保持後、冷却して力で加熱圧縮し、200℃で 30 分保持後、冷却して厚さ約 1.6mm の樹脂体を得た。ただし実施例 4 では銅箔を用いず硬化条件を 240℃×30 分とした。得られた樹脂体および硬化樹脂複合材料の物性を表 2 にまとめ、各物性の測定は次に述べる方法により行った。

1. クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料

銅箔を除去した樹脂体、または複合材料の一部をヤスリで削って微粉末化し、クロロホルム中に 23℃で 12 時間浸漬して、その前後の重さから次式

それぞれ二面面積を算出す)

3. 耐熱性

長さ 127mm 幅 12.7mm の試験片を切り出し、UL-94 の試験法に準じて行った。

4. 耐トリクロロエチレン性

銅箔を除去した樹脂体、または硬化樹脂複合材料を 25mm 角に切り出し、トリクロロエチレン中で 5 時間浸漬し、取り出してから 5 分後の重量増加を次式から求めた。また外観の変化を目視により観察した。

樹脂増加率

重量増加率

$$(1) + (2) + (3) + (4) \times 100$$

5. 誘電率、誘電正接

1MHz で測定を行った。

6. ハンダ耐熱性

銅箔を除去した樹脂体、または硬化樹脂複合材料を 25mm 角に切り出し、260℃のハンダ浴中に 120 秒間浸漬し、外観の変化を目視により観察し

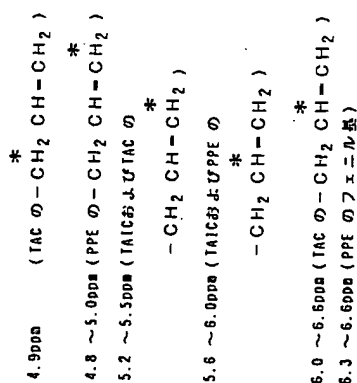
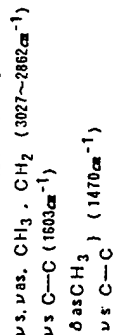
た。

7. 閉鎖引き剥し強さ

試料から幅25mm、長さ100mmの試験片を切り出し、閉鎖面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、面に対して直角になる方向に50mm/分の速さで連続的に閉鎖を引き剥し、その時の応力を引張り試験機にて測定し、その応力の最低値を示した。いずれの実施例についても良好な靱性、耐トリクロエチレン性、耐電特性、ハンダ耐熱性、閉鎖接合強度を示した。

一方、硬化後の樹脂成分の構造を認識するため、以下のような解析を行った。

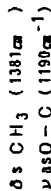
まず炭素13C核磁共鳴法(F¹-IR (広域反照法))を測定し、いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテル樹脂の存在を確認した。その主要なピークの帰属は次の通りであった。



実施例 6, 7

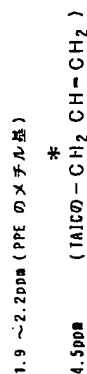
硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

PPE-1 と α -ブチルチウムとの反応を要して実施例 1～5 と同じ操作を繰返し、 $\eta_{\text{sp}}/\text{C} = 0.58$ 、アリル基の平均置換率 = 5% のポリマーと、 $\eta_{\text{sp}}/\text{C} = 0.50$ 、アリル基の平均置換率 = 30% のポリマーを得た。



同時に 1700 cm^{-1} に TAI C に起因するカルボニル基の吸収が確認された。

次に硬化物の微粉末を重クロロホルム (CDCl₃) 中に23℃で12時間浸漬し、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を抽出した。この重クロロホルム溶液をNMRサンプリングに供し、¹H-NMR を測定したところ、いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテル樹脂と2種類のアリル基が確認された。このうち一方のアリル基は、樹脂組成物の原料として用いた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基と化学シフトが一致した。もう一方のアリル基は TAI C または TAC のアリル基であった。主要なピークの帰属は次の通りである。



硬化性複合材料

上記のポリマーを用い、表-1の組成で実施例 1～5 と同様に含浸を行った。実施例 6 では目付 205g/㎡ のガラスクロス、実施例 7 では目付 105g/㎡ の石英クロスそれぞれを用いた。どちらも成膜性と貯蔵安定性は良好であった。

製造法

上で得た硬化性複合材料を実施例 1～5 と同様にプレス成形し硬化させた。35μm の樹脂を両面に用い、圧力 100kg/㎠ で 200℃にて1時間加熱圧縮した。実施例 1～5 で述べた方法にしたがって物性を測定し、表-2にまとめた通りいずれも良好な値を得た。

次に硬化後の樹脂成分の構造を認識するために実施例 1～5 と同様に FT-IR (広域反照法) および重クロロホルム抽出物の ¹H-NMR を測定した。どちらでも FT-IR の測定からはポリフェニレンエーテル樹脂の帰属が確認できた。一方 ¹H-NMR の測定からはもとの硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同じ構造および TAI C が確認

された。

実施例 8～10

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

実施例 8 では PPE-1 に実施例 1～5 と同じ方法でアリル基を11%導入した。このアリル基置換 PPE-1 220g をクロロホルム 5.0ℓ に溶解させ、臭素12ℓを加えて室温で30分間攪拌した。反応混合物をメタノール10ℓに注いでポリマーを析出させ、濾過、メタノール洗浄を3回繰り返し、80℃で14時間乾燥させた。得られた白色粉末状の生成物全量を THF 8.0ℓ に溶解させ、-15℃に冷却した。ここへ臭素溶液下にリチウムジソプロピルアミドの THF 溶液 (1.2モル/ℓ) 1400ℓ を加え、20分間攪拌した。最後にこの反応混合物をメタノール10ℓに投じてポリマーを析出させ、濾過、メタノール洗浄を4回繰り返し、80℃で14時間真空乾燥させた。得られたポリマーの ¹H-NMR を測定したところ、もとのアリル基はすべてプロパルギル基に変換されており、その置換率は11%であった。30℃、0.5g/ℓのクロロホル

ム溶液で測定した粘度数は0.63であった。

実施例 9, 10 では 2,2-ビス (3,3-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパンの共存下に 2,6-ジメチルフェニルを還元処理して得た二官能性ポリフェニレンエーテル (30℃、0.5g/ℓ) のクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{\text{sp}}/\text{C} = 0.40$ のものを 350g を THF 7.0ℓ に溶解させ、 α -ブチルチウム (1.5モル/ℓ)、ヘキサン溶液 380ℓを加えて臭素溶液下に、40℃で1時間反応させた。続いてプロパルギルプロマイド 103g を加え、40℃のままさらに20分間攪拌した。最後に水 2.8ℓとメタノール 2.8ℓの混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。濾過とメタノール洗浄を4回繰り返し、80℃で14時間真空乾燥させ、白色粉末状のポリマーを得た。¹H-NMR により、もとのプロパルギル基の置換率は6%で、30℃、0.5g/ℓのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{\text{sp}}/\text{C}$ は0.43であった。

硬化性複合材料

実施例 8 では目付 105g/㎡ のガラスクロス、

実施例 9 では目付 48g/㎡ のガラスクロス、実施例 10 では目付 105g/㎡ の石英クロスそれぞれを用い、表-1に示した組成で実施例 1～5 と同様に含浸を行った。いずれも成膜性と貯蔵安定性は良好であった。

硬化性複合材料および製造法

上で得た硬化性複合材料を実施例 1～5 と同じ方法でプレス成形し硬化させた。圧力 100kg/㎠、240℃で30分間加熱圧縮した。実施例 8, 9 では 35μm の樹脂を両面に用い、実施例 10 では樹脂を用いずに行った。実施例 1～5 で述べた方法にしたがって物性を測定し、表-2にまとめた通りいずれも良好な値を得た。

また硬化物の構造を認識するために実施例 1～5 と同様に FT-IR (広域反照法) および重クロロホルム抽出物の ¹H-NMR を測定した。いずれの実施例においても FT-IR の測定からはポリフェニレンエーテルの帰属が確認できた。一方 ¹H-NMR の測定からはもとの硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同じ構造および TAI C

C または TAC が確認された。
比較例 1～3
表-1に示したように製造例、製造助剤を用いず、同様の測定を繰返した。比較例 2 では、製造例のみのみを用い、製造助剤は用いなかった。いずれも貯蔵性は著しく劣っていた。

以上の実施例 1～10 で得た硬化性複合材料または樹脂体のうち、実施例 2, 5, 10 の3種類について、引張り強度、曲げ強度、および衝撃吸収 (X-Y 方向とZ方向) を測定した。結果を表3にまとめた。いずれも十分な強度を有し寸法安定性に優れたものであった。

(以下余白)

特開平2-233758 (19)

また第4の特長として、ハンダ耐熱性、腐蝕強度、および寸法安定性(X-Y並びにZ方向)に優れていることが挙げられる。ハンダ耐熱試験においては、260℃のハンダ浴の上で120秒間加熱を経ても何ら外観の腐蝕は認められなかった。さらに本発明における強化区画は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂中のアリル基やプロパルギル基および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート中のアリル基の付加区画によって居るため、ポリイミド樹脂の様に強化区画に起因する水、ガス等の副生物が生成せず、均一でポイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特徴も有する。

図3は本発明の第3である積層体の特長として、上記本発明第2の硬化樹脂が複合材料の特長がそのままあてはまる。すなわち、その特長の第1は優れた耐熱性と耐薬品性であり、第2は優れた耐湿特性であり、第3は均一でポイドのない成形品が得られるという点であり、第4にハンダ耐熱性、腐蝕強度、寸法安定性が挙げられる。これ

らに加えて、本発明の積層体は金属箔との接着性にも優れていた。

以上述べてきた本発明の特長はいずれも、本発明が低誘電率プリント基板材料として有利に使用できることを示している。特に、成形性、成形性、Z方向の寸法安定性に優れるので、フレキシブル基板、射出成形による三次元プリント基板、片面または両面銅箔積層板、多層基板用リアブレグ等の材料として有利に使用できる。これら以外の用途としては、半導体封止材料、微細放熱用アンテナ基材、VLSI用絶縁膜、電子レンジ用材料、耐熱性接着剤等が挙げられる。

特許出願人 旭化成工業株式会社
代理人 井理士 野崎謙也

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)5月10日

【公開番号】特開平2-233758

【公開日】平成2年(1990)9月17日

【年通号数】公開特許公報2-2338

【出願番号】特願平1-53939

【国際特許分類第5版】

C08L 71/12 LON 9167-4J

手続補正書(自席)

平成5年7月20日

特許庁長官 藤生 茂 殿

1. 事件の表示
平成1年特許願第53939号

2. 発明の名称
難燃化複合材料

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(003) 旭化成工業株式会社

4. 代理人 郵便番号104
東京都中央区新富1丁目3番9号

アマビル3階

電話 03-3297-3607

FAX 03-3297-3608

井理士(7549) 野崎 謙也

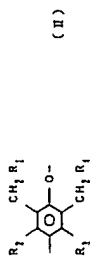
5. 補正の対象
明細書の「特許請求の範囲」および

「発明の詳細な説明」の図



6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- (2) 同第7頁下から3行にある「本発明は、」と「難燃化複合材料」の間に「該」を挿入する。
- (3) 同第11頁第3行にある「Q (H) 2」を「Q—(H) 2」と補正する。
- (4) 同第12頁第6行にある「得らえる」を「得られる」と補正する。
- (5) 同第17頁下から11行にある「NaSb₂O₃」を「NaSbO₃」と補正する。
- (6) 同第17頁下から第11行にある「難燃性複合材料」を「難燃化複合材料」と補正する。
- (7) 同第18頁第3行にある「(h)~(i)」を「(h)~(d)」と補正する。
- (8) 同第19頁第3行にある「(i) 成分の配合割合や、基材」を削除する。
- (9) 同第19頁第7行にある「付与されず」を「改善されず」と補正する。
- (10) 同第19頁第10行にある「複合する」を「複合化する」と補正する。



(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アシル基またはプロパギル基であり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は同一でも異なっていてもよい。)]